CdS 量子点/CdTe 纳米棒光电极制备及其光电性能

罗炳威[1]，刘大博[1]，邓 元[2]，罗 飞[1]，田 野[1]，周海涛[1]，陈冬生[1]

(1. 北京航空材料研究院，北京 100095)

(2. 北京航空航天大学，北京 100191)

摘 要：利用化学沉积法和射频溅射法实现了 CdS 量子点/CdTe 纳米棒复合光电极的制备。通过 X 射线粉末衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、紫外-可见吸收光谱（UV-vis）和电化学工作站分别对获得的光电极进行了结构、形貌和光电性能的表征。结果表明，所获得的光电极由 CdS 量子点和 CdTe 一维纳米棒组成，其中 CdTe 纳米棒沿着（111）择优方向定向生长。在不同 CdS 量子点厚度的光电极的电化学表征中，发现了由 CdS 的压电效应引起的新颖的热释电现象，并在 25 次循环 CdS 量子点的光电极测试中获得了最好的结果，开路电压为 0.49 V，短路电流为 71.09 μA，其 *I-t* 曲线的开关比为 6。另外，还发现了热释电引起的电流反向现象，这一特性对于未来提高光电器件的性能具有重要的意义。

关键词：CdS；CdTe；量子点；纳米棒；光电性能

中图法分类号：TB332 **文献标识码**：A **文章编号**：1002-185X(2018)10-3173-06

CdS 和 CdTe 都是直接带隙 II-VI 族半导体。CdTe 由于其最佳的禁带宽度、高的吸收系数和简单的制备工艺在 CdS/CdTe 高效太阳能电池中被当作吸收层，而 CdS 由于其禁带宽度大，在 CdS/CdTe 高效太阳能电池中用于窗口层[1,2]。当前，CdTe 电池达到的最高转换效率是 16.5%[3]。如何进一步提高 CdS/CdTe 电池的效率成为一个被广泛研究的课题[4-6]。最近，低维纳米结构由于其具备比普通块体或薄膜更加优异的电学和光学特性，成为研究的热点。一方面，相关文献报道了 CdS 量子点的合成及其 CdS 一维纳米结构的制备[7,8]。另一方面，作者在 CdTe 一维纳米棒的合成方法，尺寸和形貌控制及表界面性能方面取得了一系列的成果[9,10]。然而，针对一维纳米线太阳能电池器件化的需求，如何将低维 CdS 和 CdTe 进行可控的组装将是其实际应用中一个重要的问题。近年来，Fan 等[11]运用 AAMs 作为模板合成了 CdS 纳米柱/CdTe 薄膜混合太阳能电池，获得了很好的性能，其应用 Au 纳米颗粒催化气-液-固生长方法合成了 CdS 纳米柱阵列。随后 1 μm 厚的 p-型 CdTe 薄膜通过化学气相沉积作为光吸收层沉积在 CdS 纳米柱阵列上。上电极通过热蒸发 Cu/Au(1 nm/13 nm)金属层与 p-型 CdTe 薄膜表面获得了欧姆接触。n-型 CdS 纳米柱背电极以铝为导电层。本研究将利用化学沉积法和一步射频溅射法简便地实现低维 CdS 和 CdTe 的可控组装，成功制备了 CdS 量子点/CdTe 纳米棒光电极，获得了较好的光电性能，并发现热释电与光电性能协同增强的现象。

1 实 验

1.1 样品的制备

1.1.1 CdS 量子点的制备

如图 1 CdS 量子点制备过程示意图所示，以导电玻璃（FTO）为基底，采用化学沉积法（CBD）制备 CdS 量子点。在 0.05 mol/L 的 $Cd(NO_3)_2$ 溶液和 0.05 mol/L 的 Na_2S 溶液中进行循环沉积，分别制备了 10、15、20 、25 和 30 次循环的 CdS 量子点[7]，样品制备

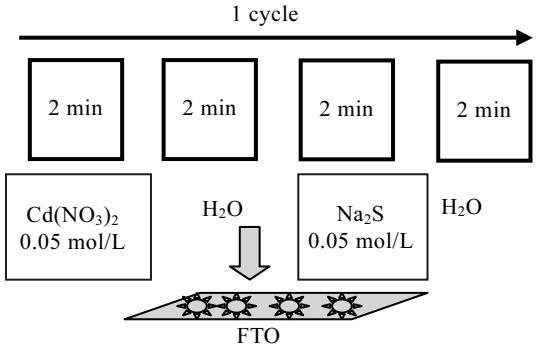


图 1 CdS 量子点制备过程示意图

Fig.1 Schematic diagrams for the CdS quantum dots preparation

收稿日期：2017-10-26

基金项目：国家自然科学基金（51602299, 51302255）；国家自然科学基金重点项目（61534001）；国家重点基础研究发展计划（2012CB933200）

作者简介：罗炳威，男，1986 年生，博士，北京航空材料研究院，北京 100095，电话：010-62497445，E-mail: luobingwei@126.com

完成后用蒸馏水冲洗晾干备用。

1.1.2　CdTe 一维纳米棒阵列的制备

将不同循环次数的 CdS 量子点/FTO 放入 JGP-450a 型多靶磁控溅射沉积系统（中国科学院沈阳科学仪器研制中心有限公司）进行 CdTe 的射频溅射。实验中采用纯度为 99.99%的 CdTe 合金靶材（购置于北京有色金属研究总院），靶直径为 60 mm，厚度为 4 mm。每次沉积前均需对靶材进行 10 min 预溅射。溅射过程中，靶材与基底间距固定为 90 mm，沉积时间 1.5 h，Ar 气流量保持为 25 cm^3/min，溅射前本底真空度低于 4×10^{-4} Pa，溅射功率为 84 W, 工作气压为 0.4 Pa，基底温度为 350 ℃。

1.2　样品的性能及表征

采用 X 射线衍射（XRD, Rigaku D/MAX-2200 diffractometer, Japan）对 CdS 量子点/CdTe 纳米棒光电极进行晶体结构的表征。利用紫外可见光谱（UV-vis，Cintra.10e）对不同循环 CdS 量子点/CdTe 纳米棒光电极的漫反射吸收光谱特性进行表征。利用扫描电镜（SEM，JEOL JSM 6700F）表征 CdS 量子点/CdTe 纳米棒光电极的微观形貌。利用电化学工作站(CHI 600D Instruments, China)，表征 CdS 量子点/CdTe 纳米棒光电极的光电性能。样品作为工作电极，Pt 丝作为对电极，Ag/AgCl 电极作为参比电极，1 mol/L 的 Na_2S 溶液作为电解质，光源采用模拟太阳光(AM1.5 G filtered, 100 mW/cm^2, 69911, Oriel)。

2　结果与讨论

利用作者已经报道的 CdTe 纳米棒阵列的制作方法[8]，在不同循环次数的 CdS 量子点上沉积 CdTe 纳米棒形成 CdS 量子点/CdTe 纳米棒光电极，对断面形貌结构进行了扫描电镜表征，其结果如图 2 所示。图 2a 为 10 次循环 CdS 量子点上沉积 CdTe 的形貌图。从图中可以观察到定向生长的 CdTe 纳米棒，但较难观察到 CdS 量子点。这是由于两者的厚度具有数量级差异。图 2b 为 15 次循环 CdS 量子点上沉积 CdTe 的形貌图。和图 2a 中相似，较难观察到 CdS 量子点，但能观察到较为规则的 CdTe 纳米棒阵列，其直径约为 150 nm。图 2c 为 20 次循环 CdS 量子点上沉积 CdTe 的形貌图。从图中可以看出，部分 CdS 量子点分布在 CdTe 纳米棒上，其纳米棒直径约为 150 nm。图 2d 和 2f 都为 25 次循环 CdS 量子点上沉积 CdTe 的形貌图。从图 2d 中可以看出，CdTe 纳米棒的形貌发生了变形，说明 CdS 量子点的表面应力对 CdTe 纳米棒生长产生了影响。然而，从图 2f 中可以明显地观察到，CdS 量子点的存在，其粒径大小约 10 nm。图 2e 为 30 次循环 CdS 量子点上沉积 CdTe 的形貌图。可以同时观察到 CdTe 纳米棒和 CdS 量子点。对比 25 次循环的生长形貌差异，可以认为，CdS 量子点的表面状态在化学沉积法下较难控制，因此表征的形貌出现随机差异。从形貌表征结果可以得出，要制备形貌较好的 CdS 量

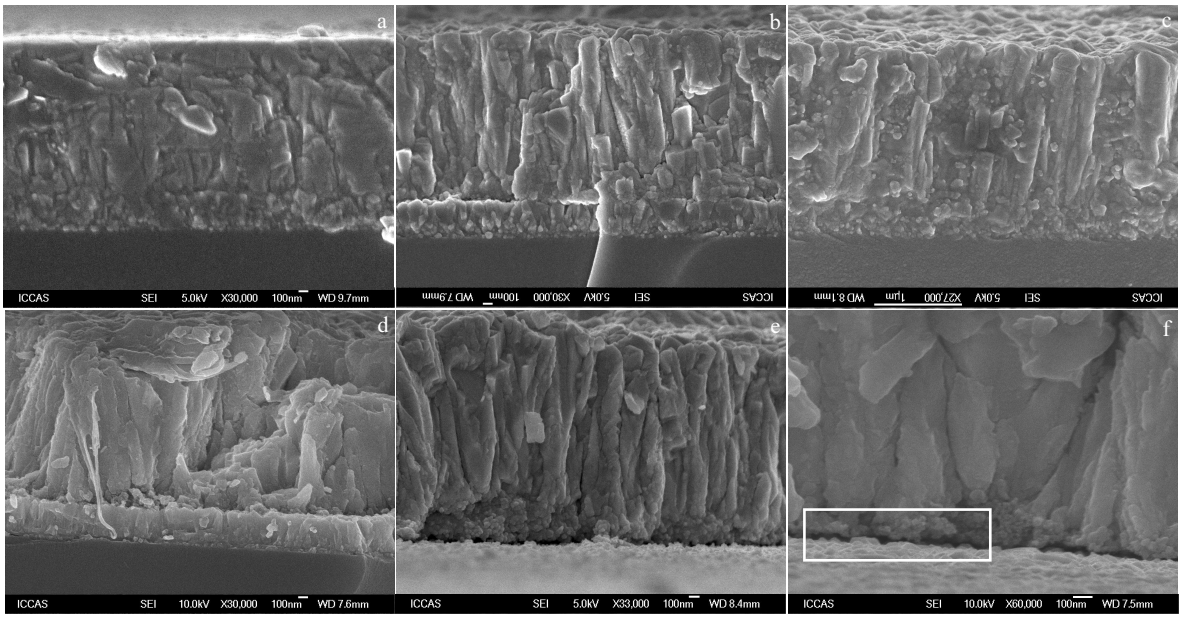


图 2　CdS 量子点/CdTe 纳米棒 SEM 形貌

Fig.2　SEM morphologies of CdS quantum dots/CdTe nanorod array photoelectrode: (a) 10 cycles CdS, (b) 15 cycles CdS, (c) 20 cycles CdS, (d) 25 cycles CdS, (e) 30 cycles CdS, and (f) enlarged image of 25 cycles CdS for the CdS quantum dots observation

子点/CdTe 纳米棒光电极，需要控制好 CdS 量子点的均匀性。

图 3 为不同次循环 CdS 量子点/CdTe 纳米棒光电极的 XRD 图谱。由图 3a 可以看出，XRD 图谱具有 3 个特征衍射峰，分别为（111）、（220）和（331），分别对应于闪锌矿型 CdTe 的 3 个特征衍射峰。从衍射峰的强度可以看出，CdTe 纳米棒具有高度的定向性，其晶面沿着（111）方向择优生长，这与作者之前报道的沿（001）方向择优生长的纤维锌矿相 CdTe 纳米棒具有差别。这可能是由不同的生长界面（CdS 量子点）导致。由于（111）衍射峰的高度定向性，在 10 次循环的 X 射线衍射图谱中，（220）和（331）的衍射峰并不明显。随着层数的增加，能够观察到（220）和（331）面的衍射峰。这可能是由于 CdS 量子点与 CdTe 纳米棒之间的应力增强导致。值得一提的是，CdS 量子点在 XRD 图谱上没有与之对应的衍射峰。原因有两个，一方面，CdS 量子点与 CdTe 纳米棒具有较为显著的厚度差，使其在 XRD 图谱上显示不出来；另一方面，由于 CdTe 纳米棒的高定向性使其衍射峰计数与 CdS 量子点的衍射峰计数具有数量级差异，因此未能显示出来。为了探究不同层数 CdS 量子点对 CdS 与 CdTe 界面应力造成的影响，通过（111）衍射峰的局部放大图来分析，如图 3b 所示。从图中可以看出，10 次循环、15 次循环、20 次循环、25 次循环和 30 次循环最强衍射峰角度分别为 23.76°、23.76°、23.78°、23.90°、23.80°，从而说明随着 CdS 量子点层数的增加，（111）面衍射峰的衍射角增大（除了 15 次循环），CdS 量子点与 CdTe 纳米棒之间的应力增强[12]。另一方面，层数增加导致的衍射峰半峰宽增加，也印证了 CdS 量子点与 CdTe 纳米棒之间的应力增强。

对不同次循环的 CdS 量子点进行了紫外-可见吸收光谱的测试，其结果如图 4a 所示。从图中可以看出，在光谱波长范围为 300~550 nm 时，随着层数的增加，其吸收强度逐渐增大；在光谱波长范围为 550~800 nm 时，不同循环次数的 CdS 量子点的吸收强度和变化趋势一致。图 4b 为不同循环次数 CdS 量子点/CdTe 纳米棒光电极的紫外-可见光谱曲线。从图中可以看出，在溅射完 CdTe 纳米棒阵列后，所有样品的光吸收强度和变化趋势总体一致，其中 15 次循环（绿色线）CdS 量子点/CdTe 纳米棒光电极在 320 nm 后其吸收强度最大，其他层数（循环次数）光电极的吸收强度更为一致。结合形貌表征结果可以看出，具有规则 CdTe 纳米棒阵列结构的光电极将具有更高的吸收性能。

图 5a 为 10 次循环 CdS 量子点/CdTe 纳米棒光电

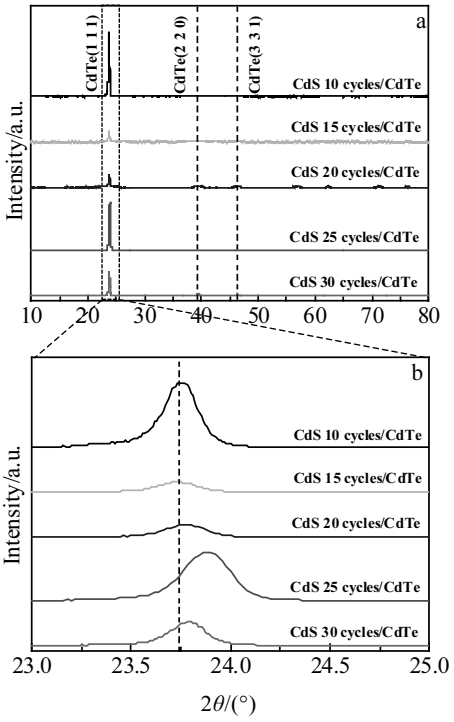


图 3　不同次循环 CdS 量子点/CdTe 纳米棒光电极的 XRD 图谱

Fig.3　XRD patterns of CdS quantum dots/CdTe nanorod array photoelectrode with different cycles (a) and enlarged pattern of the (111) peak (b)

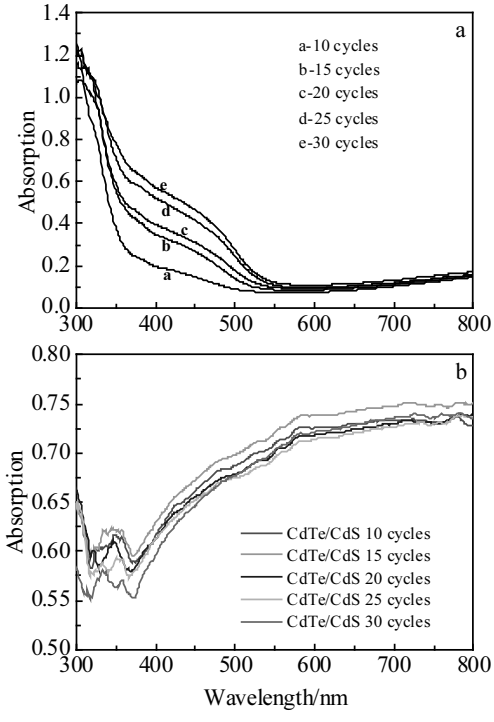


图 4　不同循环次数 CdS 量子点和不同循环次数的 CdS 量子点/CdTe 纳米棒光电极的紫外-可见吸收光谱

Fig.4　Diffuse reflectance absorption spectra of CdS quantum dots (a) and CdS quantum dots/CdTe nanorod arrays (b)

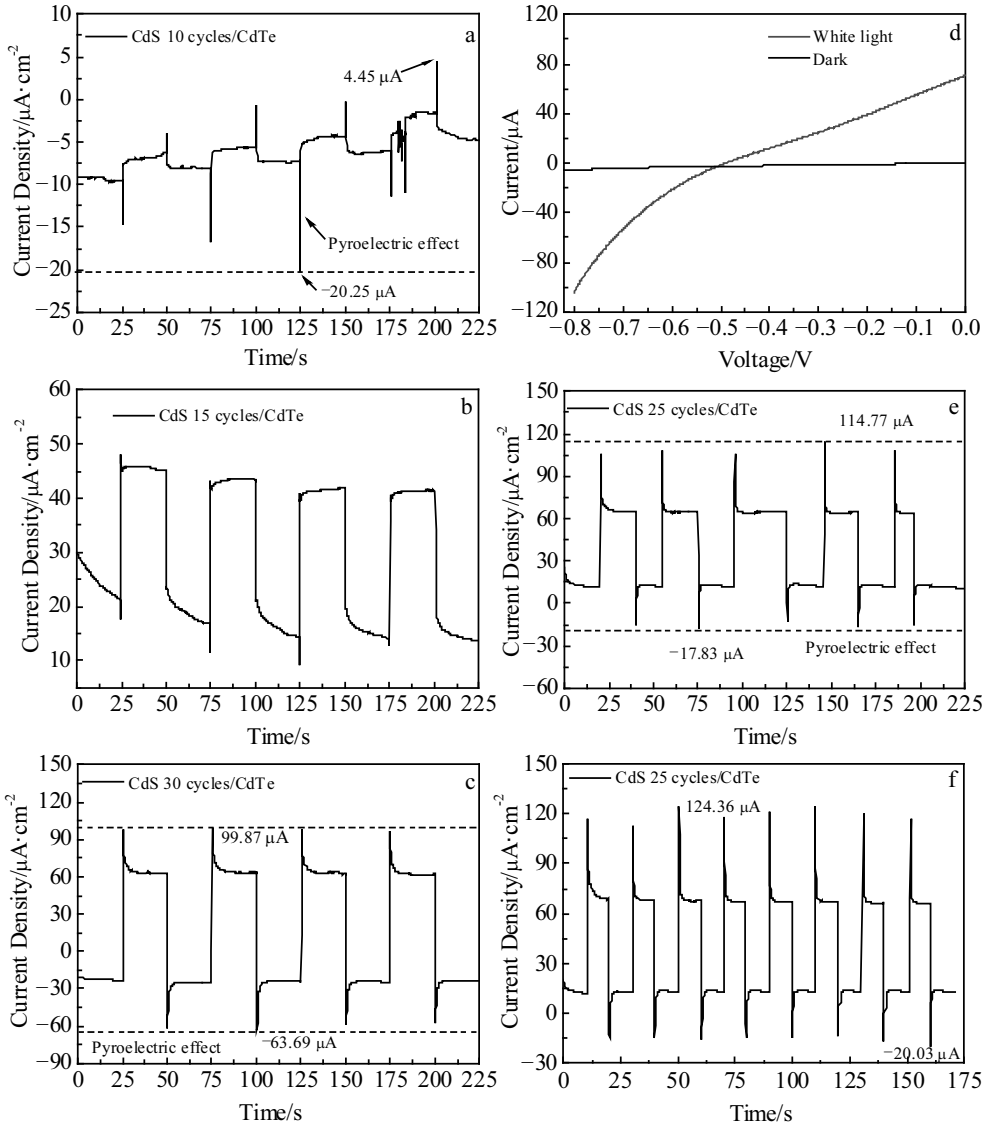


图 5　不同循环次数 CdS 量子点/CdTe 纳米棒光电极的光电性能表征（*I-t*，*I-V* 曲线）

Fig.5　*I-t* curves of CdS quantum dots/CdTe nanorod array photoelectrode with different cycles and *I-V* curves: (a) 10 cycles, (b) 15 cycles, (c) 30 cycles, (e) 25 cycles with the interval time of 25 s, and (f) 25 cycles with the interval time of 10 s; (d) *I-V* curves of 25 cycles

极的 *I-t* 曲线。从图中可以看出，随着模拟太阳光的“开关”变化，其光电流最低值为–20.25 μA，最高值为 4.45 μA，光电流绝对数值的变化扩大约 5 倍，具有较好的光响应性能。值得关注的是，其光在“开关”转换过程中，光电流的数值出现反向，且呈瞬间极值。作者认为，这一现象是 CdS 量子点与 CdTe 纳米棒之间的应力产生的热释电效应[13,14]。这一新现象将有利于提升光电响应器件的抗干扰能力，同时对降低误报率起到重要的作用。一般情况下，CdS 为六方晶系的纤维锌矿相结构（和文献[13]，[14]报道的 ZnO 相似），这是一种非中心对称晶体结构，当瞬态的温差产生时，能够引起极化强度的变化，原先的自由电荷不能完全屏蔽束缚电荷，于是表面出现自由电荷，形成电场，进而产生热释电效应。同时，应力的增加能够增强这种热释电效应（压电效应能提升热释电效应）。当光照射在样品上时，在纳秒范围内，温度在 CdS 量子点上产生瞬态的增加，这将导致在 n-CdS 和 p-CdTe 结的界面处产生负的热极化[13]，如图 6a 所示。CdS 的导带和价带依据安德森模型变化 (Anderson’s model)[15]。载流子在异质结的输运过程中显著提高，因此，测试的 *I-t* 结果就产生了瞬态高的输出电流。温度很快达到平衡，热释电效应产生的极化效应消失，最终形成稳定的光

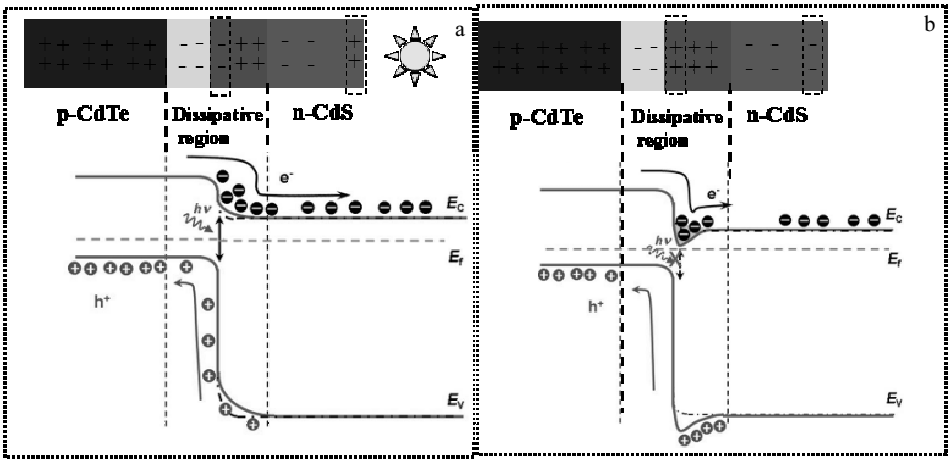


图 6　CdS 量子点产生热释电效应原理示意图

Fig.6　Schematic diagrams of pyroelectric effect generated by CdS quantum dots: (a) turn on the light and (b) turn off the light

响应电流的平台。相反，当光照消失时，有一个瞬态的温度降低过程，这将导致 n-CdS 和 p-CdTe 结的界面处产生正的热极化，如图 6b 所示。在光源关闭的条件下，暗电流就显著降低，因此就形成了如图 5a 所示的瞬态低的输出电流。随着温度平衡，热释电效应产生的极化效应消失，最终形成稳定的光响应电流的平台。

图 5b 为 15 次循环 CdS 量子点/CdTe 纳米棒光电极的 *I-t* 曲线。从图中可以看出，随着 CdS 量子点厚度的增加，其光电流增大，但并未出现光电流反转的特殊现象。作者认为，结合扫描电镜照片，由于 15 次循环的光电极其形貌保持较好，应力较小，因此热释电特性表现不明显。随着 CdS 量子点的厚度增加至 30 次循环，其光电响应的电流不断增大，热释电效应也增强，光电流最低值为–63.69 μA，最高值为 99.87 μA，如图 5c 所示。结合扫描电镜照片，25 次循环 CdS 量子点/CdTe 纳米棒光电极其形貌产生了一定的变形，因此重点测试了其光电性能。图 5d 为光电极的 *I-V* 曲线图。从图中可以看出，其开路电压为 0.49 V，短路电流为 71.09 μA，相比于之前作者报道的一维 CdTe 纳米棒阵列（36.87 μA 和 0.217 V），其输出功率提升了 4.4 倍，从而说明了 CdS 量子点所起的重要作用[9]。当光进行“开-关”转换时，其保持了很好的重复性，其光电流最低值为－17.83 μA，最高值为 114.77 μA，开关比达到 6。值得一提的是，25 次循环的光电极具有更强的热释电效应，如图 5e 所示，这与 25 次循环的光电极在 X 射线衍射图谱中最大的衍射峰位移结果相一致。将“开-关”转换时间由 25 s 转变为 10 s，其 *I-t* 曲线如图 5f 所示。从图中可以得知，随着“开-关”转换时间的缩短，其光电流最低值为－20.03 μA，最高值为 124.36 μA，获得了超过 6 倍的开关比。其热释电效应的贡献也增大。因此，从图 5 可以看出，随着 CdS 量子点厚度的增加，光电极的光响应电流不断增大，而热释电效应贡献的电流，将由 CdS 量子点和 CdTe 纳米棒之间的应力决定，CdS 量子点/CdTe 纳米棒光电极两种效应的叠加对将来高可靠性、敏感性的光电器件制备具有重要的意义。

3　结　论

1) 利用化学沉积法分别制备了不同厚度的 CdS 量子点，然后通过射频溅射 CdTe 可以实现 CdS 量子点/CdTe 纳米棒复合光电极的制备。

2) CdTe 纳米棒沿（111）晶面择优生长。

3) 在不同循环次数光电极的电化学表征结果中，发现了新颖的热释电现象，并在 25 次循环 CdS 量子点的光电极测试中获得了最好的结果，开路电压为 0.49 V，短路电流为 71.09 μA，是 CdTe 一维纳米棒性能的 4.4 倍，其 *I-t* 曲线的开关比为 6。

4) 热释电特性的电流反向现象对于未来提高光电器件的性能具有重要的意义。

参考文献　　References

[1] Kapadia R, Fan Z Y, Takei K *et al. Nano Energy*[J], 2012, 1: 132

[2] Luo B W, Deng Y, Wang Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2012, 157: 192

[3] Wu X Z. *Solar Energy*[J], 2004, 77: 803

[4] Cao Sheng(曹　胜), Wu Lili(武莉莉), Feng Lianghuan(冯良桓) *et al. Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2016,

31(2): 141

[5] Li Jin(李 锦), Zheng Yufeng(郑毓峰), Dai Kang(戴 康) *et al. Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2003, 18(1): 195

[6] Zheng Aifang(郑爱芳), Chen Jinlong(陈金龙). *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2009, 24(2): 251

[7] Wang H, Bai Y S, Zhang H *et al. J. Phys Chem C*[J], 2010, 114: 16 451

[8] Luo B W, Deng Y, Wang Y *et al. Function Material Letters*[J], 2013, 1: 1 350 005

[9] Luo B W, Deng Y, Wang Y *et al. J. Nanopart Res* [J], 2012, 14: 946

[10] Luo B W, Deng Y, Wang Y *et al. Cryst Eng Comm*[J], 2012, 14: 7922

[11] Fan Z Y, Razavi H, Do J W *et al. Nature Materials*[J], 2009, 8: 648

[12] Wang L F, Liu S H, Wang Z *et al*. *ACS Nano*[J], 2016, 10(2): 2636

[13] Wang Z N, Yu R M, Pan C F *et al. Nature Communication*[J], 2015, 6: 8401

[14] Wang Z N, Yu R M, Wang X F *et al. Adv Mater*[J], 2016, 28: 6880

[15] Liu Y, Niu S M, Yang Q *et al. Adv Mater*[J], 2014, 26: 7209

Preparation of CdS Quantum Dots/CdTe Nanorod Array Photoelectrode and Its Photoelectric Property

Luo Bingwei[1], Liu Dabo[1], Deng Yuan[2], Luo Fei[1], Tian Ye[1], Zhou Haitao[1], Chen Dongsheng[1]

(1. Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

(2. Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: The photoelectrode of CdS quantum dots/CdTe nanorod arrays were prepared by chemical deposition for CdS and RF sputtering for CdTe. The achieved samples were investigated by X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), UV-vis absorption spectroscopy (UV-vis) and optical electrode electrochemical workstation. The results confirm that the photoelectrode consists of CdS quantum dots and CdTe nanorods. CdTe nanorods grow in a preferred orientation along the (111) direction. The novel pyroelectric phenomenon is found in the photoelectrode. The best results are achieved in the photoelectrode with 25 cycles of CdS quantum dots, and the open circuit voltage and short-circuit current are 0.49 V and 71.09 μA, respectively. The photoelectric ratio between the on and off is 6. We also find the current reversal phenomenon caused by pyroelectricity, which is of great significance for improving the performance of photoelectric device.

Key words: CdS; CdTe; quantum dots; nanorod; photoelectric property

---

Corresponding author: Deng Yuan, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, P. R. China, Tel: 0086-10-62497445, E-mail: dengyuan@buaa.edu.cn